

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-031634
(43)Date of publication of application : 02.02.1999

(51)Int.Cl. H01G 4/12
H01G 4/008
H01G 4/30

(21)Application number : 09-188554 (71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD
(22)Date of filing : 14.07.1997 (72)Inventor : SANO KAZUKO

(54) PASTE FOR INTERNAL ELECTRODE OF LAMINATED CERAMIC CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a paste on which sheet attack is not generated, even if it is used with respect to a dielectric green sheet using an acryl resin, and to provide the paste which does not turn gelled.

SOLUTION: In this paste for internal electrode of an laminated ceramic capacitor consisting of metal powder containing at least organic binder and an organic solvent, ethyl cellulose resin, having the viscosity of 0.11 Pa.s or lower at 25° C, when organic binder of 5 wt.% is dissolved into the mixed solution of toluene with ethyl =80:20 is used. At least one kind selected from among higher class alcohols of 8 to 13C is used as the organic solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-31634

(43)公開日 平成11年(1999)2月2日

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 G 4/12
4/008
4/30

識別記号

3 6 1
3 0 1

F I

H 0 1 G 4/12
4/30
1/01

3 6 1
3 0 1 C

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全4頁)

(21)出願番号

特願平9-188554

(22)出願日

平成9年(1997)7月14日

(71)出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72)発明者

佐野 和子

東京都青梅市末広町1丁目6番1号 住友
金属鉱山株式会社電子事業本部内

(54)【発明の名称】 積層セラミックコンデンサー内部電極用ペースト

(57)【要約】

【課題】 アクリル樹脂を用いた誘電体グリーンシートに対して使用してもシートアタックを発生させることなく、且つゲル状にもならないペーストを提供する。

【解決手段】 少なくとも有機バインダーと有機溶剤と金属粉末からなる積層セラミックコンデンサー内部電極用ペーストであって、該有機バインダーにトルエン：エタノール=80：20の混合溶液中に5重量%溶解させた際の25°Cでの粘度が0.11Pa·s以下であるエチルセルロース系樹脂を、該有機溶剤に炭素数8～13の高級アルコールの中から選ばれる少なくとも1種を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機バインダーと有機溶剤と金属粉末とを含有する積層セラミックコンデンサー内部電極用ペーストにおいて、該有機バインダーがトルエン：エタノール=80：20の混合溶液中に5重量%溶解させた際の25°Cでの粘度が0.11Pa·s以下であるエチルセルロース系樹脂であって、該有機溶剤が炭素数8～13の高級アルコールの中から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする積層セラミックコンデンサー内部電極用ペースト。

【請求項2】 請求項1記載の積層セラミックコンデンサー内部電極用ペーストであって、該ペースト中に有機バインダーを1～8重量%、上記有機溶剤を16～23重量%含有することを特徴とする積層セラミックコンデンサー内部電極用ペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、積層セラミックコンデンサーの製造に用いる内部電極用ペーストに関する。

【0002】

【従来の技術】 積層セラミックコンデンサー（以後、MLCCと略す）は、チタン酸バリウムや、鉛を含むペロブスカイト型酸化物等からなるセラミック誘電体層と、Ni、Cu等の卑金属内部電極層とを交互に数十層積み重ねた積層体からなり、該積層体には各コンデンサー層が並列接続になるように電極層の両端、つまり積層体の側面に外部電極が設けられた構造を有している。

【0003】 MLCCは一般に以下のように作成される。

【0004】 まず、セラミック誘電体粉末と有機バインダーであるアクリル樹脂とをよく混合し、ドクターブレード法により支持体上にシート状の成形体を形成する。このシートを誘電体グリーンシートと呼ぶ。次に、該誘電体グリーンシート上に電極層として、Ni、Cu等の卑金属粉末を導電成分とする内部電極用ペーストをスクリーン印刷法により印刷し、乾燥させる。そして、前記電極層が塗布された誘電体グリーンシートを所定枚数重ねて、加熱圧着し、電極層と誘電体グリーンシートからなる積層体を形成する。

【0005】 該積層体は所定寸法に切断された後、電気炉に挿入され、酸化性雰囲気中で脱バインダーを行い、引き続き、還元性雰囲気中で誘電体の焼結が行われる。次に、電極面となる焼結体の側面を研磨した後、研磨面に外部電極用ペーストを塗布、乾燥させ、再び電気炉に挿入して外部電極の焼結を行った後に、外部電極表面に半田付け性を向上させるためのニッケルめっき、錫めっきを施すこととでMLCCが完成する。

【0006】 さて、積層セラミックコンデンサー内部電極用ペースト（以後、内部電極用ペーストと略す）は、

有機バインダーである樹脂を有機溶剤に溶解したビヒクル中にNi、Cu等の卑金属粉を分散させ、場合によっては粘度調整用に希釈剤と呼ばれる有機溶剤を加えたものである。ビヒクル中の有機溶剤には、テルピネオール、メチルエチルケトン等が用いられ、バインダーには、エチルセルロース、ニトロセルロース等のセルロース系樹脂やブチルメタクリレート、メチルメタクリレート等のアクリル樹脂が使用される。また、希釈溶剤としては芳香族炭化水素や脂肪族炭化水素等が使用される。

【0007】 代表的な内部電極用ペーストとして、エチルセルロースをテルピネオールに溶解したビヒクルにNi粉末を混合分散させたものに、回転粘度計において100rpmでの粘度が60Pa·s以下になるようにトリエチルベンゼン等からなる希釈剤を加えて粘度調整したものがある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 従来の一般的な内部電極用ペーストには、前述のように有機バインダーとしてエチルセルロースが、その有機溶剤にはテルピネオールが使われ、更に粘度調整用としてトリメチルベンゼン等の希釈剤が加えられている。このような内部電極用ペーストを誘電体グリーンシートに印刷すると、有機溶剤として用いているテルピネオールが誘電体グリーンシートの有機バインダーであるアクリル樹脂を溶解する。この現象をシートアタックと呼ぶ。

【0009】 シートアタックが発生すると、誘電体グリーンシートが支持体から剥がれ難くなり、そのため積層体が形成できなくなる。また、誘電体グリーンシートに穴や皺が発生することもあり、このような誘電体シートを用いてMLCCを製造すると、目的とする静電容量が得られないという問題があった。

【0010】 そこで、このシートアタックの問題を解消するために、アクリル樹脂を溶解することの少ない高級アルコールを溶剤に用いてビヒクルを作製し、ペースト化することが試みられたが、ペーストがゲル状になるという問題があった。ゲル状のペーストでは、粘度比が高いため、印刷後にレベリングと呼ばれる印刷膜の平滑化作用が生じ難いのである。このため、印刷後も電極ペーストに印刷マスクのメッシュ跡が残ってしまい、焼成時に内部電極膜が導通せず、目的とする静電容量が得られないという問題があった。

【0011】 また、上記ペーストに希釈剤を加え、粘度を調整することも試みられたが、希釈剤による粘度調整は応急処置のようなものであり、粘度が経時的に変化してしまうため、安定した印刷性が確保できないという問題があった。

【0012】 そこで本発明の目的は、シートアタックを発生させず、しかもゲル状にならない内部電極用ペーストを提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】シートアタックは、誘電体グリーンシートに使用されるアクリル樹脂を、内部電極ペースト中の有機溶剤が溶解するために生じる。そこで、アクリル樹脂に対する溶解性が小さい炭素数8～13の高級アルコールを有機バインダー用の有機溶剤として使用し、且つペーストがゲル状にならない有機バインダーについて鋭意検討した結果、エチルセルロース系樹脂の内、トルエン：エタノール=80：20の混合溶液中に5重量%溶解させた際の25℃での粘度が0.11Pa·s以下であるエチルセルロース系樹脂を用いることが好適であることが判明した。

【0014】そこで、本発明の内部電極用ペーストは、少なくとも有機バインダーと有機溶剤と金属粉末からなり、該有機バインダーがトルエン：エタノール=80：20の混合溶液中に5重量%溶解させた際の25℃での粘度が0.11Pa·s以下であるエチルセルロース系樹脂で、且つ該有機溶剤が炭素数8～13の高級アルコールの中から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とするものである。

【0015】さらに、本発明の内部電極用ペーストは、ペースト中の有機バインダーと有機溶剤の含有量が、それぞれ1～8重量%、16～23重量%であることを特徴としている。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の内部電極用ペーストでは、有機溶剤に炭素数8～13の高級アルコール、例えばオクタノール、デカノール、トリデカノール等を用いているため、誘電体グリーンシートに使用されるアクリル樹脂を溶解することが少なく、シートアタックが生じない。また、有機バインダーとして、トルエン：エタノール=80：20の混合溶液中に5重量%溶解させた際の25℃での粘度が0.11Pa·s以下となるエチルセルロース系樹脂を用いているため、ペーストを作製してもゲル化が抑制されるのである。

【0017】ペースト中における有機溶剤の含有割合は、16重量%以上、23重量%以下が望ましい。有機溶剤が16重量%より少ないと、ペーストの粘度調整のため、樹脂の溶解性がさほどでもない希釈剤を多く必要とする場合がある。その場合、樹脂と有機溶剤が分離してしまうことがある。逆に含有割合が23重量%を越えると、本発明において用いる有機溶剤の沸点が高いため、印刷後の乾燥工程における乾燥時間が長くなる、あるいは乾燥時間が同じであれば乾燥が不十分となるという問題がある。本発明の有機溶剤はアクリル樹脂の溶解性が小さいとは言え、全く不溶ではないため、乾燥時間が長く掛かり過ぎると、シートアタックを起こすことがある。

【0018】また、ペースト中における有機バインダーの含有割合は、1重量%以上、8重量%以下が望ましい。樹脂量が1重量%を下回るとペーストの粘度が低く

なり、ダレ等による膜形状不良の原因となる。逆に8重量%を越えると、粘度が高くなり、印刷性に劣るからである。

【0019】本発明の内部電極用ペーストは、少なくとも有機バインダーと有機溶剤と金属粉末からなるが、ペーストの粘度を調整するために希釈剤を用いても構わない。ただし、希釈剤を添加する場合はアクリル樹脂に対する溶解性の小さな溶剤、例えばn-デカン、トリデカン、ドデカン、ウンデカン、テトラデカン等の脂肪族炭化水素が望ましい。

【0020】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳しく説明する。

【0021】【ペーストの製造】内部電極用ペーストの製造について以下に示す。

【0022】まず、ホットプレート上にて60℃まで加熱した有機溶剤に、有機バインダーを攪拌羽で攪拌しながら徐々に加えて、ビヒクルを作製した。尚この際、溶解物の一部を取り出し、プレパラート上で観察して樹脂が完全に溶解したことを確認した。

【0023】次に、上記ビヒクルに金属粉末としてNi粉末を加え、3本ロールミルにより十分混練した後、希釈剤としてn-デカンを加えて更に混練することにより、内部電極用Niペーストを製造した。

【0024】(実施例1) 有機バインダーとして粘度が0.08～0.11Pa·sの範囲にあるエチルセルロース系樹脂Bを、有機溶剤としてデカノールを用い、Ni粉末、樹脂、有機溶剤、希釈剤の配合割合をそれぞれ60重量%、6重量%、23重量%、11重量%とし、実施例1の内部電極用ペーストを作製した。

【0025】(実施例2、3) 有機溶剤としてオクタノール、トリデカノールを用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例2および実施例3の内部電極用ペーストを得た。

【0026】(実施例4) 有機バインダーに粘度が0.04～0.05Pa·sの範囲にあるエチルセルロース系樹脂Aを用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例4の内部電極用ペーストを得た。

【0027】(実施例5～7) 樹脂の含有量を0.5重量%、1重量%、9重量%とした以外は実施例4と同様にして実施例5～7のペーストを得た。

【0028】(実施例8～10) 有機溶剤の含有量を15重量%、16重量%、24重量%とした以外は実施例2と同様にして実施例8～10のペーストを得た。

【0029】(比較例1、2) 有機溶剤としてターピネオールを用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較例1の内部電極用ペーストを得た。また、有機バインダーに粘度が0.15～0.25Pa·sの範囲にあるエチルセルロース系樹脂Cを用いた以外は実施例1と同様にして、比較例2の内部電極用ペーストを得た。

【0030】[誘電体グリーンシートの製造] 誘電体グリーンシートは次の方法で作製した。微細化したチタン酸バリウム粉末90重量%と、アクリル樹脂4重量%、エタノール6重量%とからなるビヒクルを混練して、セラミックスラリーとし、これをドクターブレード法によって誘電体グリーンシートに成形した。

【0031】[評価] ペーストのシートアタックについては以下のように評価した。まず、本実施例および比較例の内部電極用ペーストを前記誘電体グリーンシートにスクリーン印刷した。印刷には、325メッシュ、1.8×1.8cmのパターンのスクリーンを使用した。印刷後、シートを85℃で10分間乾燥させ、その後、シートに溶解及び膨潤により穴や皺ができていないかの確認を目視にて行った。

【0032】目視検査による評価結果を表1に示す。目視検査にて穴や皺が発見されたものをシートアタック有りとし「×」、穴や皺は確認されなかつもののシートの膨潤が見受けられたものを「△」、穴や皺及びシートの膨潤が見られなかつものを「○」として表中に評価

結果を示した。

【0033】ペーストのゲル状態については以下のように評価した。

【0034】まず、作製後一昼夜置いたペーストをブルックフィールド(株)製HBT回転粘度計を用い、25℃、1~100rpmの条件で粘度の測定を行った。次に50rpmでの粘度の値を100rpmの粘度の値で割り、粘度比を算出した。

【0035】これまでの経験からペーストがゲル状となるのは粘度比が2.8以上の場合であった。そこで粘度比が2.8以上のものをゲル状とし、表1に「×」で示した。また、粘度比が2.8未満のゲル化していないペーストを印刷性の観点から見た場合、望ましい粘度比の範囲は2.2~2.6である。そこで、粘度比が2.2~2.6の範囲にあるペーストを「○」、2.2未満のペースト及び2.6を越え2.8未満のペーストを「△」として表1に示した。

【0036】

【表1】

	Ni粉末重量%	樹脂名	樹脂重量%	有機溶剤名	有機溶剤重量%	希釈剤重量%	シートアタック	粘度比	ゲル化
実施例1	60	B	6	デカノール	23	11	○	2.5	○
実施例2	60	B	6	オクタノール	23	11	○	2.5	○
実施例3	60	B	6	トリデカノール	23	11	○	2.5	○
実施例4	60	A	6	デカノール	23	11	○	2.4	○
実施例5	60	A	0.5	デカノール	23	15.5	○	2.1	△
実施例6	60	A	1	デカノール	23	16	○	2.3	○
実施例7	60	A	9	デカノール	19	12	○	2.7	△
実施例8	60	B	6	オクタノール	15	19	○	2.7	△
実施例9	60	B	6	オクタノール	16	18	○	2.5	○
実施例10	60	B	6	オクタノール	24	10	△	2.5	○
比較例1	60	B	6	ターベオール	23	11	×	2.3	○
比較例2	60	C	6	デカノール	23	11	○	2.8	×

【0037】実施例1~10のペーストは、実施例10にシートの膨潤が若干見られたものの、シートアタックやゲル化は見られなかった。それに対し、有機溶剤にターピネオールを用いた比較例1のペーストにはシートアタックが発生していた。また、粘度の高い樹脂Cを用いた比較例2のペーストは、有機溶剤にデカノールを用いたためシートアタックは見受けられなかったが、ゲル状となった。

【0038】

【発明の効果】以上のように、本発明の積層セラミックコンデンサー内部電極用ペーストは、アクリル樹脂を用いた誘電体グリーンシートに対してシートアタックを抑制することができ、且つゲル化も抑制することができる。また更に、ペースト中の有機溶剤及び有機バインダーコンテンツを本発明の範囲内に收めれば、ペーストの粘度を印刷に適したものとすることができます。